

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08168680 A

(43) Date of publication of application: 02.07.96

(51) Int. Cl

B01J 35/04**B01D 53/86****B01J 32/00****C22C 38/12****// B21D 47/00**

(21) Application number: 06316323

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

(22) Date of filing: 20.12.94

(72) Inventor: YAMANAKA MIKIO
FUKAYA MASUHIRO
ISHIKAWA YASUSHI
OTA HITOSHI

(54) METAL CARRIER FOR PURIFYING EXHAUST GAS OF LOW THERMAL CAPACITY AND LOW BACK PRESSURE

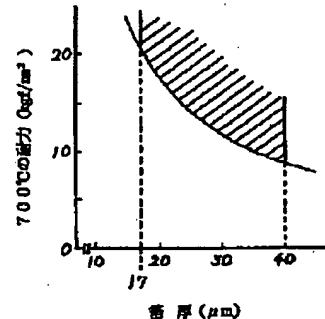
of 300°C or over in which a catalyst is activated is shortened to improve the initial purifying capability of exhaust gas.

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the purifying capability at the time of initial engine start by composing a carrier of a honeycomb body of heat-resistant stainless steel foil containing Al, setting the thickness of foil in the specified range, also setting durability at a specific temperature to be a specific or higher and specifying the relations between the Al content and thickness and between the Cr content and thickness.

CONSTITUTION: A carrier of low thermal capacity and low back pressure for purifying exhaust gas is constituted based on conditions that the thickness t (μm) of a foil is set in the range of $17\mu\text{m}$ or more to $40\mu\text{m}$ or less and durability at 700°C is set at $350/t(\text{kgf/mm}^2)$ or more, and that the relation between the Al content X_A (wt.%) and thickness (t) satisfies the formula I and the relation between the Cr content X_C (wt.%) and thickness (t) satisfies the formula II. As a honeycomb body is formed by a thin stainless steel foil of thickness of $17\mu\text{m}$ or more to $40\mu\text{m}$ or less as above-mentioned, the thermal capacity is small, and the time reaching the temperature

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



$$100/t \leq X_A \leq 6$$

$$10 + 200/t \leq X_C \leq 30$$

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-168680

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 35/04

B 0 1 D 53/86

B 0 1 J 32/00

C 2 2 C 38/12

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

3 2 1 A

ZAB

B 0 1 D 53/ 36

ZAB C

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 6 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平6-316323

(22)出願日

平成6年(1994)12月20日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 山中 幹雄

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 深谷 益啓

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 石川 泰

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(74)代理人 弁理士 矢葺 知之 (外1名)

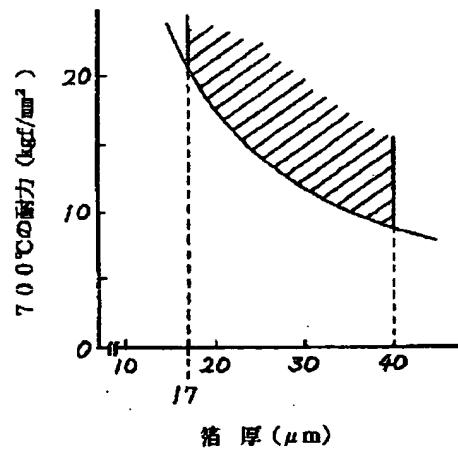
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 低熱容量・低背圧の排ガス浄化用メタル担体

(57)【要約】

【目的】 各種内燃機関の排ガス浄化用に使用される触媒のメタル担体であり、ハニカム体を薄手化することにより、エンジン始動初期の浄化能力を向上するとともに、排気抵抗を下げてエンジン出力の損失を低減し、かつ薄箔担体で生じ易い破壊や酸化を防止する。

【構成】 A 1 含有耐熱ステンレス鋼箔からなるハニカム体で構成され、箔厚 t (μm) が 17 以上 40 未満、700°Cにおける耐力が $350/t$ 以上であり、かつ、A 1 含有量およびCr含有量と箔厚 t の関係を限定した。Nb, Mo, Ta, W の少なくとも 1 種を含有するのが好ましく、さらに、希土類元素 (Y を含む) を含有するのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 A1を含有する耐熱ステンレス鋼箔からなるハニカム体で構成され、該箔の厚さt(μm)が17μm以上40μm未満、700℃における耐力が $350/t$ (kgf/mm²)以上であり、かつ、A1含有量

$$100/t \leq X_A \leq 6 \quad (1)$$

$$10 + 200/t \leq X_C \leq 30 \quad (2)$$

【請求項2】 耐熱ステンレス鋼箔が、Nb, Mo, Ta, Wの少なくとも1種を含有しており、該各元素の含有量(重量%)と厚さt(μm)の関係が(3)式を満足し、かつ、該各元素の含有量(重量%)が、Nbは1%

$$350/t \leq 7 + 16.5Nb^{1/2} + 10.5Ta^{1/2}$$

$$+ 1.9Mo + 1.2W \quad (3)$$

【請求項3】 耐熱ステンレス鋼箔が、重量%にて0.03%以上0.15%以下の希土類元素(Yを含む)を含有していることを特徴とする請求項2記載の低熱容量・低背圧の排ガス浄化用メタル担体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車、ボイラー、発電用等の内燃機関の排ガス浄化用に使用される触媒のメタル担体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車、ボイラー、発電用等の内燃機関の排ガス浄化用触媒の担体には、耐熱ステンレス鋼製の外筒に、同ステンレス鋼製のメタルハニカム体を嵌入したメタル担体、あるいはセラミック製のハニカム体を嵌入したセラミック担体が使用されている。メタル担体は、セラミック担体に比べて熱容量が小さく、触媒が作用する温度に早く加熱されるので、エンジン始動初期の排ガス浄化能力が優れている。また、ハニカム体の壁が、薄い金属箔からなるので排気抵抗が小さく、エンジン出力の損失が少ないという利点を有している。

【0003】 従来のメタル担体において、ハニカム体は、排ガスに対する耐熱性を維持するため、A1を含有する耐熱ステンレス鋼箔で製造されており、箔の厚さは50μm前後のものが多かった。上記のような各種内燃機関の排ガス浄化に際し、エンジン始動初期、ハニカム体の温度が低く、触媒が作用する温度に達するまでの期間は、浄化が不十分となる。したがって、より厳しい排ガス規制に対応するには、排ガスによる触媒の昇温時間をより短縮することのできるメタル担体が必要となる。

【0004】 この場合、ハニカム体の箔厚をより一層薄くすることが有効であることが、特開平6-99076★

$$100/t \leq X_A \leq 6 \quad (1)$$

$$10 + 200/t \leq X_C \leq 30 \quad (2)$$

【0007】 そして、耐熱ステンレス鋼箔が、Nb, Mo, Ta, Wの少なくとも1種を含有しており、該各元素の含有量(重量%)と厚さt(μm)の関係が(3)式を満足し、かつ、該各元素の含有量(重量%)が、N

*量X_A(重量%)と厚さtの関係が(1)式を満足し、Cr含有量X_C(重量%)と厚さtの関係が(2)式を満足していることを特徴とする低熱容量・低背圧の排ガス浄化用メタル担体。

$$100/t \leq X_A \leq 6 \quad (1)$$

$$10 + 200/t \leq X_C \leq 30 \quad (2)$$

※%以下、Moは4%以下、Taは3%以下、Wは4%以下であることを特徴とする請求項1記載の低熱容量・低背圧の排ガス浄化用メタル担体。

★号公報の開示で公知であるが、箔厚を薄くすると耐酸化性が低下することも知られている。これに対処するため、特開平1-159384号公報では、25~45μm厚のFe-Cr-A1系合金箔の両面に、0.2~2.5μmのA1層を設ける技術を提案している。しかしながら、本発明者らの実験では、薄箔化することにより、耐酸化性もさることながら、ハニカム体が、使用中に高温・高圧の排ガスによってちぎれ飛んだり、熱応力によってつぶれたり、破断したりするトラブルが頻発し、その対策がより重要であることを認識した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、自動車、ボイラー、発電用等の各種内燃機関の排ガス浄化用に使用される触媒のメタル担体であって、ハニカム体の壁厚を薄くすることにより、触媒が作用する温度に達するまでの昇温時間を短縮して、エンジン始動初期の浄化能力を向上するとともに、排気抵抗を下げるエンジン出力の損失を低減することができ、かつ箔厚の薄手化によるハニカム体の機械的な破壊を防止し、併せて耐酸化性の低下にも対処したメタル担体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明は、A1を含有する耐熱ステンレス鋼箔からなるハニカム体で構成され、該箔の厚さt(μm)が17μm以上40μm未満、700℃における耐力が $350/t$ (kgf/mm²)以上であり、かつ、A1含有量X_A(重量%)と厚さtの関係が(1)式を満足し、Cr含有量X_C(重量%)と厚さtの関係が(2)式を満足していることを特徴とする低熱容量・低背圧の排ガス浄化用メタル担体である。

$$100/t \leq X_A \leq 6 \quad (1)$$

$$10 + 200/t \leq X_C \leq 30 \quad (2)$$

bは1%以下、Moは4%以下、Taは3%以下、Wは4%以下であることが好ましく、さらに、重量%にて0.03%以上0.15%以下の希土類元素(Yを含む)を含有していることが好ましい。

$$350/t \leq 7 + 16.5Nb^{1/2} + 10.5Ta^{1/2} + 1.9Mo + 1.2W$$

(3)

【0008】

【作用】メタル担体の低熱容量化および低背圧化を達成するためには、ハニカム体を構成する金属箔の薄手化を図る必要がある。本発明者らは、薄手化した箔が、メタル担体の使用環境に応じて、十分な耐熱性を有するよう、箔の適正な成分設計を行った。ここで、十分な耐熱性を有するとは、高温・高速の排ガスで高サイクル疲労を起こさず、エンジン始動および停止時の温度変化に伴う熱応力や、冷熱サイクルによる熱疲労に抗することのできる高温強度と、耐高温酸化性を有することである。

【0009】高温強度と耐酸化性が重要であることは、箔厚が $50\mu m$ 前後の従来のメタル担体でも同じであるが、特に薄箔で構成されたメタル担体では、排ガスによる箔のちぎれや、熱応力によるハニカム体のつぶれや座屈が生じ易く、また箔の酸化によって箔中のAlが枯渇して異常酸化に至るまでの時間も短くなるため、高温強度と耐酸化性には特別に配慮する必要がある。以下に、本発明で箔厚や箔材成分組成を規定した理由を説明する。

【0010】まず、耐熱ステンレス鋼箔の厚さについて検討した結果、 $17\mu m$ 未満では、如何に合金設計上で配慮しても、座屈やハニカム体のつぶれが生じ易いえ、高温排ガスによる高サイクル疲労を生じて、ハニカム体が損傷を受けあるいは破壊された。そして、 $40\mu m$ 以上では、ハニカム体の背圧が高くなり、排気抵抗を下げるエンジン出力の損失を低減する上で、従来のメタルハニカム体に対する優位性を發揮できない。また $40\mu m$ 以上では、触媒が作用する $300^\circ C$ 以上の温度に加熱されるまでの時間が、従来のメタルハニカム体のものに近くなる。したがって、耐熱性を有するハニカム体用として、箔の厚さを $17\mu m$ 以上 $40\mu m$ 未満とした。

【0011】本発明においては、ハニカム体を構成する箔の厚さを薄くするほど、箔の高温強度を高める必要がある。この場合、メタル担体の昇温過程で、箔の温度が $600\sim750^\circ C$ のとき、外筒からハニカム体にかけての温度勾配が最も大きくなり、このとき最大の熱歪が生じる。そして、 $600^\circ C$ から $750^\circ C$ における材料強度が低いと、温度勾配が最大となる部位の近傍部に熱歪が集中し、薄箔担体では特に箔の座屈やハニカム体のつぶれを生じ易く、箔の熱疲労破壊を早める。本発明者らは、これらの破壊を防止するには図1の斜線部に示すように、箔材の $700^\circ C$ における耐力を、箔厚 $t(\mu m)$ との関係で $350/t(kgf/mm^2)$ 以上にすべきであることを知見した。ここにおいて、 $600\sim750^\circ C$ の材料強度を $700^\circ C$ で代表させたのは、 $700^\circ C$ の材料強度を高くすれば、 $600\sim750^\circ C$ の強度もほぼ比例して高くなるからである。

$$350/t \leq 7 + 16.5Nb^{1/2} + 10.5Ta^{1/2} + 1.9Mo + 1.2W$$

【0012】つぎに、本発明におけるハニカム体の成分組成について説明する。排ガスによる通常の酸化雰囲気において、Al含有ステンレス鋼箔の表面には、 Al_2O_3 の強固な皮膜が生成し、これが障壁となって、箔の酸化が防止される。このため、 Al_2O_3 の生成に伴い、箔に含有されるAl量が消費されることになる。ここで、ハニカム体の表面積を一定とすれば、 Al_2O_3 生成のために消費されるAl量は、箔の厚さに関係なく一定であるから、箔を薄くした場合には、所要のAl濃度を高くする必要がある。

【0013】本発明者は、厚さ $17\sim40\mu m$ のステンレス鋼箔について、排ガスによる通常の酸化雰囲気での耐酸化性を実験により評価した結果、箔の厚さ $t(\mu m)$ に応じて、Al含有量 X_A (重量%)が、図2の曲線ABの上側(曲線ABを含む)であれば問題ないことが判明した。曲線ABを式に表すと、 $X_A = 100/t$ となる。そして、Al含有量が6%を超えると、通常の圧延で箔まで製造するのが困難である。したがって、排ガスによる通常の酸化雰囲気で耐酸化性を有するハニカム体用として、箔の厚さ t が $17\mu m$ 以上 $40\mu m$ 未満で、かつAl含有量 X_A (重量%)と箔の厚さ $t(\mu m)$ の関係が、

$$100/t \leq X_A \leq 6 \quad (1)$$

を満足する範囲のAlを含有させることとした。

【0014】また、Al含有ステンレス鋼箔において、上記のように、箔表面に形成される酸化皮膜は主として Al_2O_3 であり、酸化の進行により主としてAlが消費されるが、Crも若干ながら皮膜中に存在して酸化の進行と共に消費される。特に、 Al_2O_3 皮膜を健全な状態に保持しておくためには、母材中に一定量以上のCrが存在する必要がある。したがって、Cr含有量も箔厚の薄いものほど多くする必要があり、本発明者らの実験によれば、Cr含有量 X_C (重量%)は、

$$10 + 200/t \leq X_C \leq 30 \quad (2)$$

とすればよいことが判明した。上限の30は、30%を超えてCrを添加すると材質が劣化するので設けた。

【0015】ここで、本発明において、箔の高温強度を、前記のように $700^\circ C$ での耐力が $350/t(kgf/mm^2)$ 以上となるように高めるには、鉄と原子半径のや、異なる元素を固溶させたり、あるいは、高温で安定な析出物が分散して析出するような析出物形成元素等を添加するのが有効である。特に、Nb, Mo, Ta, Wの少なくとも1種を重量%で(3)式を満足するように添加することが好ましい。ただし、これらの元素は、過剰に添加すると、多量の析出物を生じるなど、材質の劣化をきたすので、添加量の上限を、Nbは1%、Moは4%、Taは3%、Wは4%とする。

+ 1. 9 Mo + 1. 2 W

(3)

【0016】また本発明において、排ガスによる箔の耐酸化性に関し、通常は、排気ガスの温度が900°C以下であるが、特に排気ガスの温度が900°Cを超える場合は、箔の耐高温酸化性をより高める必要がある。そのため、本発明では、重量%にて0.03%以上0.15%以下の希土類元素(Yを含む)を添加することが好ましい。ここで、希土類元素はYを含み、原子番号57のLaから71のLuまでをいい、また、個々の元素に分離精製されてない、La、Ce等の軽希土類元素の集合体(ミッシュメタル)を添加する場合もある。本明細書ではこの集合体をランタノイド(Ln)と記す。これら希土類元素の合計が0.03%未満では、900°Cを超える過酷な酸化雰囲気での耐高温酸化性の改善効果が不足し、0.15%を超えて添加すると耐酸化性が低下するうえ、熱間加工性も悪化して熱間圧延が困難になる。

【0017】本発明の排ガス浄化用メタル担体は、ハニカム体が厚さ17μm以上40μm未満の薄手の耐熱ステンレス鋼箔で形成され、熱容量が小さいので、エンジン始動初期、触媒が作用する300°C以上の温度に達するまでの時間が短縮され、排ガス浄化能力が向上する。さらに、ハニカム体の排気抵抗が低下し、エンジン出力の損失を低減することができる。

【0018】そして、このように薄手化したハニカム体であっても、構成材料のステンレス鋼成分が、目的に応じ適正に設計されているので、特別に厳しいエンジンの運転状態を除いて、使用時に座屈するようなことはなく、エンジン始動時および停止時の温度変化による熱応力、およびエンジン稼働時の高温高サイクル疲労による破壊を生じることもない。さらに、必要な耐酸化性も確保されていて問題ない。

【0019】

【実施例】

実施例1：表1に示す各化学組成の15~38μm厚のステンレス鋼箔を試作し、このうち30μm厚さの箔で、波付け加工したものと、波付けしない平箔とを重ねて巻回し、直径78mm長さ105mmのハニカム体を作製した。これを厚さ1mmのステンレス鋼製外筒に嵌入し、ハニカム内およびハニカムと外筒の間を部分的にろう付けし、直径80mmのメタル担体を試作した。箔

製造の過程で厚さ2mmの板から高温引張試験片を採取し、700°Cでの耐力を測定した結果を、合金組成から計算によって算出したものと比較して表1に示す。さらに、各箔の15~38μmの4種類の厚さの平箔について、耐酸化性の試験を行った結果を併せて表1に示す。なお、表1において高温耐力の計算値は、(3)式の右辺の値である。

【0020】耐酸化性の試験は、使用される排ガスの最高温度より100°Cだけ高い温度で大気中200時間の連続加熱試験を行えばよいことが経験的に判っている。すなわち、希土類元素を含まない1~7の合金箔については、850°Cで使用されることを想定し、950°C×200時間の試験を、また希土類元素を含有する8~13の合金については、950°Cで使用されることを想定して、1050°C×200時間の試験を行った。表1において、耐酸化性評価の○は試験後も健全酸化状態でAl₂O₃皮膜が全面をカバーした状態を示す。△は一部にFe系の黒い異常酸化スポットが生じたことを示す。また×は箔の多くの部分に異常酸化が発生したことを示す。さらに、試作した各メタル担体に触媒を担持させ、排気量2000ccのガソリンエンジンのエキゾーストマニホールド直下に装着して耐久強度試験を行った。各メタル担体について、ハニカム体の損傷状況の評価結果を表1に示す。

【0021】エンジン試験は、5000rpmフルスロットル5分、エンジン停止・冷却10分の冷熱行程を1200回繰返すエンジンベンチ試験を行って、50~100回毎に点検して評価したものである。表1に示すとおり、(1), (2), (3)式にt=30を代入してこれらを満足する合金組成のものは、30μm箔担体として700°C耐力の合格レベルである11.7kgf/mm²以上の耐力を示し、また耐酸化性の試験にも合格、エンジンベンチによる1200回の冷熱耐久試験にも耐え、ハニカムの局部的な破壊も生じなかったが、上記各式のいずれかを満足しない箔組成のものでは、熱疲労破壊によるハニカムのずれ、または異常酸化を生じた。

【0022】

【表1】

No.	主要化学組成(重量%)										高温耐力 ² (kgf/mm ²)		耐酸化性の評価 箔厚(μm)		エンジン評価 30 μm箔担体	区分(30 μm箔担 体用素材)			
	Cr	Al	Nb	Mg	Ta	W	Ti	Ln	La	Y	計算値	実測値	15	20	30	38			
											700°C		大気中 950°C×200hr		850°C冷熱1200回				
1	17.2	4.6	0.3			1.0					16.0	16.8	x	x	x	○	OK	本発明例	
2	18.1	5.4									17.5	17.5	x	x	○	○	OK	"	
3	20.1	5.2		2.5							11.8	12.2	x	○	○	○	OK	"	
4	25.4	5.1		0.7		3.1					12.1	12.1	△	○	○	○	OK	"	
5	24.6	5.9	0.4	2.4							22.0	24.3	△	○	○	○	OK	"	
6	15.3	4.5	0.1					0.2			12.2	13.0	x	x	x	○	1100回でずれ発生	比較例	
7	18.1	3.1						0.3			7.0	7.3	x	x	△	○	750回でずれ発生	"	
											700°C		大気中 1050°C×200hr		950°C冷熱1200回				
8	19.8	5.2	0.15	1.3		0.9	2.1			0.03	0.04	15.8	16.3	x	x	○	○	OK	本発明例
9	17.9	5.3								0.06		15.3	15.9	x	x	○	○	OK	"
10	20.2	5.2	0.3			1.7	1.5				0.08	16.0	18.6	x	○	○	○	OK	"
11	23.1	6.0									0.06	23.1	24.1	△	○	○	○	OK	"
12	15.0	5.5	0.1			0.5				0.06		19.6	20.5	x	x	x	○	1200回で異常酸化発生	比較例
13	20.3	5.0								0.08		7.0	6.7	x	○	○	○	500回でずれ発生	"

【0023】実施例2：表1のNo. 10の合金箔について、厚さ15、20、30、38、40、50 μmの箔を試作し、実施例1と同様の担体を製造して、エンジンに装着し、回転数を5000 rpmにしたときの圧損をマノメーターにより測定した。50 μm箔担体の圧*

*損を1.00としたときの各担体の圧損比を表2に示す。これらの結果が示すように、箔厚が薄くなるにしたがい、確実に圧損は低くなることが判る。

【0024】

【表2】

箔厚(μm)	15	20	30	38	40	50
圧損比	0.87	0.89	0.91	0.95	0.96	1.00

【0025】実施例3：実施例2の各厚さの箔を使用した担体に触媒を担持させ、排気量2000 ccのガソリンエンジンのエキゾーストマニホールド直下に装着し、エンジンを始動させ、回転数1600 rpm、吸入空気圧-50 kPaのや、負荷をかけた状態で運転して、担体中心部の温度が300°Cに達するまでの時間を測定した。300°Cは、触媒が作用する最低温度である。その結果、表3に示すように、300°Cまでの到達※40

※時間は箔厚の増加とともに長くなるが、その傾向は、箔圧の大きい方で飽和気味となる。すなわち、箔厚が40 μmのものは、50 μmのものに近い時間を示し、薄手化の効果は、実施例2の背圧の場合と同様、厚さ40 μm未満で顕著になることがわかる。

【0026】

【表3】

箔厚(μm)	15	20	30	38	40	50
時間(sec)	9	10	11	14	15	18

【0027】

【発明の効果】本発明は、自動車、ボイラー、発電用等の内燃機関の排ガス浄化用に使用される触媒のメタル担体であって、ハニカム体が厚さ17 μm以上40 μm未満の薄手の耐熱ステンレス鋼箔で形成されているので、

熱容量が小さく、エンジン始動初期、触媒が作用する300°C以上の温度に達する時間が短縮され、排ガスの初期浄化能力が向上する。さらに、ハニカム体の排気抵抗が低下し、エンジン出力の損失を低減することができるので、

(6)

特開平8-168680

9

【0028】そして、このように薄手化したハニカム体であっても、構成材料のステンレス鋼成分が、目的に応じ適正に設計されているので、使用時に座屈するようなことがなく、エンジン始動時および停止時の温度変化による熱応力、およびエンジン稼働時の高温高サイクル疲労による破壊を生じることもない。さらに、耐酸化性も問題ない。したがって、本発明は、環境対策および省エ

10

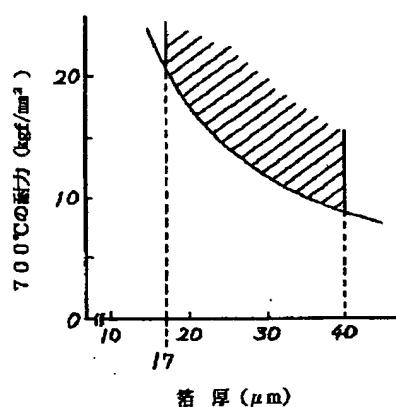
ネ対策に大きく貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

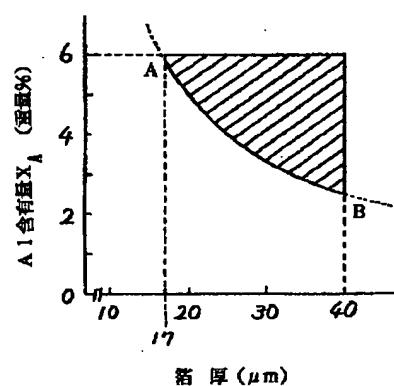
【図1】本発明における箔の厚さと700°Cにおける材料強度の関係を示すグラフである。

【図2】本発明における箔の厚さとAl含有量の範囲を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 21 D 47/00

A

(72) 発明者 太田 仁史

愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株
式会社名古屋製鐵所内